

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/EP05/001318

International filing date: 10 February 2005 (10.02.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: DE
Number: 10 2004 006 649.3
Filing date: 11 February 2004 (11.02.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 29 March 2005 (29.03.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse



**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

Aktenzeichen: 10 2004 006 649.3

Anmeldetag: 11. Februar 2004

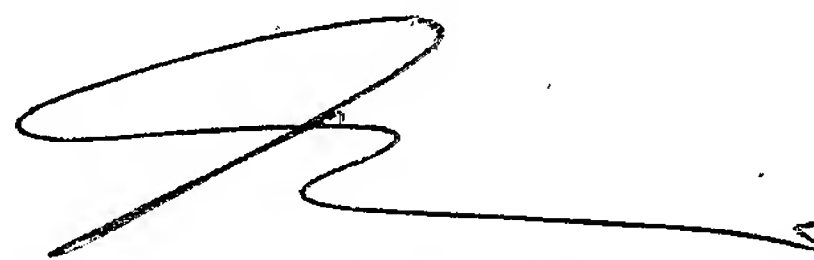
Anmelder/Inhaber: BASF Aktiengesellschaft, 67063 Ludwigshafen/DE

Bezeichnung: Verfahren zur Herstellung einer hochkonzentrierten
Formaldehydlösung

IPC: C 07 C, B 01 D

**Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ur-
sprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.**

München, den 25. Februar 2005
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag



Dzierzon

Verfahren zur Herstellung einer hochkonzentrierten Formaldehydlösung

Beschreibung

- 5 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer hochkonzentrierten Formaldehydlösung durch Abtrennung von Wasser aus einer niedriger konzentrierten Formaldehydlösung.

- 10 Formaldehyd ist eine wichtige Industriechemikalie und wird zur Herstellung zahlreicher Industrieprodukte und Verbrauchsartikel eingesetzt. In über 50 Industriezweigen wird derzeit Formaldehyd verwendet, im Wesentlichen in Form von wässrigen Lösungen oder Formaldehyd enthaltenden Kunstharzen. Kommerziell erhältliche, wässrige Formaldehydlösungen weisen Gesamtkonzentrationen von 20 bis 55 Gew.-% Formaldehyd in Form von monomerem Formaldehyd, Methylenglykol und Polyoxymethylenglykolen auf. Somit wird in industriell angewendeten Synthesen, die unter Einsatz von wässrigen Formaldehydlösungen verlaufen, zusammen mit dem Formaldehyd eine große Menge Wasser eingetragen, die in der Synthese im Allgemeinen nicht benötigt wird. Diese hohe Wasserlast bestimmt die Größe der Reaktoren, deren Peripherie sowie die Aufarbeitung der Produkte. Des Weiteren muss das überschüssige Wasser als
- 20 Abwasser behandelt und entsorgt werden. Gegebenenfalls ist es erforderlich, das Wasser unter erheblichem Energieeinsatz thermisch abzutrennen. Somit ist es wünschenswert, die Wasserlast in Synthesen, die den Einsatz wässriger Formaldehydlösungen erfordern, zu verringern, indem möglichst hochkonzentrierte wässrige Formaldehydlösungen eingesetzt werden.

- 25 Die Herstellung und Verwendung solcher hochkonzentrierter wässriger Formaldehydlösungen ist jedoch problematisch, da bei höher konzentrierten Lösungen, insbesondere bei niedrigen Temperaturen, Feststoffe ausfallen. Wässrige Formaldehydlösungen mit mehr als 30 Gew.-% Formaldehyd werden bei einer Lagerung bei Raumtemperatur bereits trüb, da höhere Polyoxymethylenglykole ($\text{HO}(\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$; $n \geq 8$) gebildet werden, die ausfallen. (Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Edition, 2000 electronic release, Formaldehyde; chapter 2 (physical properties), 2.2 (aqueous solutions), Seite 2, dritter Absatz). Bei höheren Temperaturen nimmt zwar die Löslichkeit der in der wässrigen Formaldehydlösung enthaltenen Produkte zu, jedoch erfolgt die uner-
- 35 wünschte Bildung von Ameisensäure durch Cannizzaro-Reaktion. Daher haben beispielsweise durch Destillation bei höheren Temperaturen und Drücken erzeugte hochkonzentrierte Formaldehydlösungen hohe Ameisensäuregehalte und sind somit durch niedrige pH-Werte gekennzeichnet.

40

In DE-A 102 38 248 wird beschrieben, dass für den Feststoffausfall in hochkonzentrier-
ten wässrigen Formaldehydlösungen die mittlere Kettenlänge der Polyoxymethylengly-
kole, die mit der mittleren Molmasse derselben korreliert, maßgeblich ist. In der ge-
nannten Patentanmeldung, deren Offenbarungsgehalt hiermit voll umfänglich in die
vorliegende Patentanmeldung einbezogen wird, werden wässrige Formaldehydlösun-
gen beschrieben, enthaltend Formaldehyd in Form von monomerem Formaldehyd,
Methylenglykol und Polyoxymethylenglykolen in einer Gesamtkonzentration x von ≥ 65
Gew.-%, die dadurch gekennzeichnet, sind, dass die mittlere Molmasse \overline{M} der Poly-
oxymethylenglykole in Abhängigkeit von der Formaldehydkonzentration gleich oder klei-
ner den gemäß Formel I erhaltenen Werten ist:

$$\left(\frac{\overline{M}}{g/mol}\right) = 48 + 6,589 \cdot 10^{-1} \cdot \left(\frac{x}{\text{Gew.-%}}\right) + 4,725 \cdot 10^{-2} \cdot \left(\frac{x}{\text{Gew.-%}}\right)^2 - 3,434 \cdot 10^{-3} \cdot \left(\frac{x}{\text{Gew.-%}}\right)^3 \\ + 9,625 \cdot 10^{-5} \cdot \left(\frac{x}{\text{Gew.-%}}\right)^4 - 1,172 \cdot 10^{-6} \cdot \left(\frac{x}{\text{Gew.-%}}\right)^5 + 5,357 \cdot 10^{-9} \cdot \left(\frac{x}{\text{Gew.-%}}\right)^6 \\ \text{(I).}$$

Darin bedeuten:

\overline{M} mittlere Molmasse

x Gesamtkonzentration an Formaldehyd in Form von monomerem Formaldehyd,
Methylenglykol und Polyoxymethylenglykolen in Gew.-% (Formaldehydgesamt-
konzentration).

Die beschriebenen wässrigen Formaldehydlösungen zeichnen sich bevorzugt dadurch
aus, dass bei Temperaturen von im Allgemeinen -5 bis 180°C , bevorzugt 10 bis 100°C ,
besonders bevorzugt von Raumtemperatur bis 50°C – also bei Temperaturen, bei de-
nen üblicherweise die Reaktionen mit Formaldehyd durchgeführt werden – über einen
Zeitraum von mindestens 1 min, bevorzugt mindestens 5 min, besonders bevorzugt
mindestens 1 h, kein Feststoffausfall auftritt. Insbesondere ist keine Alterung bei erhöh-
ten Temperaturen nötig. Die Erhöhung der Temperatur ist im Allgemeinen sogar uner-
wünscht.

Somit sind die erfindungsgemäßen wässrigen Formaldehydlösungen überall dort ein-
setzbar, wo Reaktionen mit geeigneten Verbindungen in dem genannten Zeitraum ab-
laufen.

Die Herstellung der beschriebenen wässrigen Formaldehydlösungen erfolgt durch Ent-
zug von Wasser oder einer Wasser enthaltenden Mischung, bevorzugt durch schnellen

Entzug im Allgemeinen in 1 sec bis 5 h, bevorzugt 5 sec bis 1 h, besonders bevorzugt 10 sec bis 30 min.

5 Die beschriebenen hochkonzentrierten Formaldehydlösungen werden bevorzugt durch zumindest teilweise Verdampfung der niedriger konzentrierten wässrigen Formaldehydlösungen hergestellt, wobei eine thermische Auftrennung erfolgt. Diese kann einstufig oder mehrstufig, im Gleich- oder im Gegenstrom durchgeführt werden.

10 Die Verdampfung kann unter Einsatz eines Wendelrohr- bzw. Schlangenrohrverdampfers durchgeführt werden, wobei die Ausgangslösung unter Druck einem Vorwärmer zugeführt, dort aufgeheizt und anschließend unter Dampfbildung entspannt wird. Im beheizten Wendelrohr wird die Lösung dann bis zum Endprodukt aufkonzentriert.

15 Demgegenüber war es Aufgabe der vorliegenden Erfindung, das Verfahren zur Aufkonzentrierung einer wässrigen Formaldehydlösung durch Verdampfen von Wasser in einem Wendelrohrverdampfer weiter zu verbessern.

20 Die Lösung besteht in einem Verfahren zur Herstellung einer hochkonzentrierten Formaldehydlösung durch Abtrennung von Wasser aus einer niedriger konzentrierten Formaldehydlösung mit einem Formaldehydgehalt zwischen 5 und 50 Gew.-%, wonach man die niedriger konzentrierte Formaldehydlösung einem Vorwärmer zuführt und im Vorwärmer erhitzt, über eine Druckhaltevorrichtung entspannt und in einem Wendelrohrverdampfer unter Erhalt eines Brüdenstromes sowie der hochkonzentrierten Formaldehydlösung als Sumpfstrom aufkonzentriert, das dadurch gekennzeichnet ist,
25 dass man die erhitzte niedriger konzentrierte Formaldehydlösung in der Druckhaltevorrichtung zu einem zweiphasigen Gemisch entspannt, das man dem Wendelrohrverdampfer zuführt.

30 Eine entscheidende Verbesserung des Verfahrens zur Aufkonzentrierung im Wendelrohrverdampfer wird somit erfindungsgemäß erreicht, indem man demselben die aufzukonzentrierende wässrige Formaldehydlösung als zweiphasiges Gemisch zuführt.

35 Das Verfahren der vorliegenden Erfindung geht aus von einer niedriger konzentrierten wässrigen Formaldehydlösung, das heißt einer wässrigen Formaldehydlösung mit einem Gesamtgehalt an Formaldehyd in Form von monomerem Formaldehyd, Methylenglykol und Polyoxymethylenglykolen zwischen 5 und 50 Gew.-%.

40 Diese Ausgangslösung wird zunächst mit Hilfe eines Vorwärmers aufgeheizt. Als Vorwärmer können herkömmliche Apparatetypen wie Rohrbündelapparate, Plattenwärmeübertrager, Spiralwärmeübertrager oder Elektroerhitzer eingesetzt werden.

Der Druck im Vorwärmer wird durch ein nachgeschaltetes Druckhalteventil vorteilhafter Weise so eingestellt, dass die wässrige Lösung an keiner Stelle im Vorwärmer verdampft. Die im Vorwärmer aufgeheizte Ausgangslösung wird anschließend in einer Druckhaltevorrückung zu einem zweiphasigen Gemisch entspannt, das heißt zu einer gasförmigen und einer flüssigen Phase. Dieses zweiphasige Gemisch wird dem Wendelrohrverdampfer zugeführt.

Indem das Gemisch zweiphasig zugeführt wird, kommt es zu einer Durchmischung der Phasen im Wendelrohrverdampfer, ohne dass hierfür bewegte Apparateteile erforderlich wären.

Eine weitere Verbesserung der Durchmischung kann durch eine geeignete Auslegung der Geometrie, insbesondere des Rohrdurchmessers des Wendelrohrverdampfers, des Gesamtmenstromes durch den Apparat sowie des Gasanteils im zweiphasigen Gemisch erreicht werden, wobei bevorzugt ein Strömungsprofil entsprechend einer welligen Filmströmung im Wendelrohrverdampfer erreicht wird.

Dadurch kommt es zu einer intensiven Durchmischung des Flüssigkeitsfilmes, so dass Temperatur- und Konzentrationsgradierenden im Flüssigkeitsfilm wirksam abgebaut werden. Weiterhin liegen hohe Schubspannungen im Wandbereich vor, so dass der Aufbau von Feststoffen an den beheizten Wänden des Apparates wirkungsvoll vermieden wird. Im Allgemeinen werden im Wendelrohrverdampfer Gasgeschwindigkeiten von 20 m/s bis zu mehreren 100 m/s eingestellt.

Durch die geeignete Wahl der Beheizungstemperatur des Apparates wird die zu erreichende Abdampftrate und damit die Konzentration des Formaldehyds im Endprodukt, gesteuert.

Aus dem Wendelrohrverdampfer wird ein Brüdenstrom abgezogen, der einem nachgeschalteten Brüdenabscheider zwecks Auftrennung von Flüssigkeits- und Gasphase zugeführt wird.

Die Gasphase kann in herkömmlichen Kondensatoren, die vorzugsweise als Quenchkondensatoren betrieben werden können, beispielsweise in stehenden Rohrbündelapparaten, vollständig oder partiell kondensiert werden. Die anfallenden Kondensate, die neben Wasser noch Formaldehyd und Methylenglykole enthalten, können in herkömmlichen Verdampfern weiter bis auf ca. 50 Gew.-% Formaldehyd aufkonzentriert werden.

Die so erhaltenen Formaldehydlösungen können vorteilhaft erneut als Zulaufstrom in die Wendelrohrverdampferanlage, speziell in den Vorwärmer, recycelt werden.

5 Der Gasanteil im zweiphasigen Gemisch, das dem Wendelrohrverdampfer zugeführt wird, kann beispielsweise auch beeinflusst werden, indem man demselben vor der Zuleitung zum Wendelrohrverdampfer ein Strippgas, bevorzugt Stickstoff, zumischt.

10 Die Verwendung von Stabilisatoren zur Unterdrückung des Feststoffausfalls, die bei chemischen Reaktionen gegebenenfalls stören können, ist im erfindungsgemäßen Verfahren nicht erforderlich. Es ist jedoch möglich, dem zweiphasigen Gemisch vor der Zuführung desselben in den Wendelrohrverdampfer einen Stabilisator zuzusetzen. Die Auswahl des Stabilisators ist hierbei nicht begrenzt. Die Stabilisatoren können vorzugsweise ausgewählt sein aus Methanol, Ethanol, Propanolen, Butanolen, Harnstoff oder Melamin. Zur weiteren Verbesserung der Phasendurchmischung im Wendelrohrverdampfer ist es vorteilhaft, hierfür geeignete Einrichtungen vorzusehen, insbesondere Ventile, Drosseln, Rippen oder Drahtgestricke.

20 Neben dem Betrieb im einmaligen Durchgang ist es möglich, den Sumpfstrom aus dem Wendelrohrverdampfer ganz oder teilweise in die Wendelrohrverdampfer-Anlage, das heißt in den Vorwärmer, zu recyclieren.

25 Es ist auch möglich, die Aufkonzentrierung der wässrigen Formaldehydlösung durch Hintereinanderschaltung von zwei oder mehreren Wendelrohrverdampferanlagen mehrstufig, bevorzugt als Wärmeintegrationsverschaltung, durchzuführen. Hierbei können auch, insbesondere in der oder den ersten Stufen der Aufkonzentrierung herkömmliche Apparate, das heißt von Wendelrohrverdampfern verschiedene Apparate, insbesondere Fallfilmverdampfer eingesetzt werden.

30 Das erfindungsgemäße Verfahren hat somit den Vorteil, dass durch die spezielle Betriebsweise des Wendelrohrverdampfers sehr hohe flächenspezifische Leistungen bei kurzen Verweilzeiten erreicht werden. Für diese Betriebsweise ist insbesondere maßgeblich, dass der Zulauf zum Wendelrohrverdampfer zweiphasig ist, das heißt einen Gas- und einem Flüssigphasenanteil aufweist. Darüber hinaus kann die Betriebsweise des Wendelrohrverdampfers weiter durch eine geeignete Auslegung der Geometrie desselben, insbesondere des Durchmessers, durch die Festlegung des durchzuleitenden Gesamtmengestromes sowie des Gasanteiles im zweiphasigen Zulauf verbessert werden.

40 Durch die kurzen Verweilzeiten infolge der eingestellten, höheren Strömungsgeschwindigkeiten wird die Bildung höherer Polyoxymethylenglykole (entsprechend dem

vollständig eingestellten thermodynamischen Gleichgewicht) wirksam verhindert, so dass die aufkonzentrierten Lösungen über vergleichsweise lange Zeiten homogen, das heißt ohne die Bildung fester Phasen, bleiben.

- 5 Aufgrund der geringen Verweilzeiten der Lösung bei höheren Temperaturen wird darüber hinaus die unerwünschte Bildung von Ameisensäure aus Formaldehyd wirksam unterdrückt.

Die Erfindung wird im Folgenden anhand eines Ausführungsbeispiels näher erläutert:

10

Beispiel (zum Vergleich):

15

Eine wässrige Lösung, enthaltend 50 Gew.-% Formaldehyd, wurde in einem Mengenstrom von 10 kg/h einer Fallfilmverdampferanlage zugeführt. Die Anlage war mit einem Verdampferrohr mit den Maßen 25 x 2 x 3500 mm (Rohraußendurchmesser x Rohrdicke x Rohrlänge), mit einer wärmeübertragenden Fläche von etwa 0,23 m², ausgestattet. Der Druck im Brüdenraum wurde auf 100 mbar eingestellt, die Beheizungstemperatur auf ca. 135°C.

20

Es wurde eine Abdampftrate von ca. 17 % erzielt. Damit stellte sich ein Formaldehyd-Gesamtgehalt im Sumpfprodukt von 60 Gew.-% ein.

Die Lösung zeigte bereits im Brüdenraum des Fallfilmverdampfers einen Anfall von festen Oligomeren des Formaldehyds.

25

Versuche, den Apparat bei höheren Eindampfraten zu betreiben, führten zu einem schnellen und irreversiblen Belegen der Heizflächen.

30

Beispiel (erfindungsgemäß):

35

Eine wässrige Lösung gleicher Ausgangskonzentration wie im Vergleichsbeispiel, das heißt mit 50 Gew.-% Formaldehyd, wurde in einem Mengenstrom von 15 kg/h einer Wendelrohrverdampferanlage, umfassend als wichtigste Apparate einen Vorwärmer, ein Druckhalteventil und einen Wendelrohrverdampfer, zugeführt. Der Wendelrohrverdampfer war mit einer Glaswendel der Länge 6 m, Innendurchmesser 7 mm und einer wärmeübertragenden Fläche von etwa 0,19 m², ausgestattet.

Der Druck am Austritt des Vorwärmers wurde auf 1,7 bar, der Druck am Austritt des Wendelrohrverdampfers auf 100 mbar eingestellt.

40

Die Beheizungstemperatur im Vorwärmer betrug 124°C, im Wendelrohrverdampfer 128°C.

5 Die Produktaustrittstemperatur am Vorwärmer betrug etwa 103°C, am Austritt des Wendelrohrverdampfers ca. 65°C. Beim Eintritt in den Wendelrohrverdampfer lag der Gasanteil bei 2 % bezogen auf den Gesamtstrom. Infolge der Beheizung und des Druckabfalls entlang des Wendelrohrverdampfers stieg der Gasanteil am Austritt des Wendelrohrverdampfers auf ca. 35 % an.

10 Im Sumpfprodukt stellte sich ein Formaldehyd-Gesamtgehalt von ca. 75 Gew.-% ein.

Die aufkonzentrierte Lösung war über einen Zeitraum von über 2 h klar, das heißt ohne Ausfall von Feststoffen.

15 Eine Belagbildung wurde in der Wendelrohrverdampferanlage nicht beobachtet.

20

Patentansprüche

- 5 1. Verfahren zur Herstellung einer hochkonzentrierten Formaldehydlösung durch Abtrennung von Wasser aus einer niedriger konzentrierten Formaldehydlösung mit einem Formaldehydgehalt zwischen 5 und 50 Gew.-%, wonach man die niedriger konzentrierte Formaldehydlösung einem Vorwärmer zuführt und im Vorwärmer erhitzt, über eine Druckhaltevorrichtung entspannt und in einem Wendelrohrverdampfer unter Erhalt eines Brüdenstromes sowie der hochkonzentrierten Formaldehydlösung als Sumpfstrom aufkonzentriert, dadurch gekennzeichnet, dass man die erhitzte niedriger konzentrierte Formaldehydlösung in der Druckhaltevorrichtung zu einem zweiphasigen Gemisch entspannt, das man dem Wendelrohrverdampfer zuführt.
- 10 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die hochkonzentrierte Formaldehydlösung im Sumpfstrom des Wendelrohrverdampfers mindestens 70 Gew.-% Formaldehyd, bevorzugt mindestens 75 Gew.-% Formaldehyd, enthält.
- 15 3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass man dem zweiphasigen Gemisch vor der Zuführung desselben in den Wendelrohrverdampfer ein Strippgas, bevorzugt Stickstoff, zumischt.
- 20 4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass man dem zweiphasigen Gemisch vor der Zuführung desselben in den Wendelrohrverdampfer einen Stabilisator, insbesondere Methanol, Ethanol, ein Propanol, ein Butanol, Harnstoff oder Melamin, zuführt.
- 25 5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass man im Wendelrohrverdampfer durch die geeignete Wahl der Geometrie desselben sowie der Betriebsbedingungen, insbesondere des Gesamtmengenstromes sowie des Gasgehaltes im zweiphasigen Gemisch, das man durch den Wendelrohrverdampfer leitet, eine wellige Filmströmung einstellt.
- 30 6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass man im Wendelrohrverdampfer Einrichtungen zur intensiven Durchmischung des zweiphasigen Gemisches vorsieht, insbesondere Ventile, Drosseln, Rippen oder Drahtgestricke.
- 35
- 40

2

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass man den Brüdenstrom aus dem Wendelrohrverdampfer in einem Kondensator, bevorzugt einem Oberflächenkondensator, besonders bevorzugt in einem Quenchkondensator, partiell oder vollständig kondensiert.

5

8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass man den kondensierten Anteil des Brüdenstromes in den Vorwärmer recycelt.

10

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass man den Sumpfstrom aus dem Wendelrohrverdampfer ganz oder teilweise in den Vorwärmer recycelt.

15

Verfahren zur Herstellung einer hochkonzentrierten Formaldehydlösung

Zusammenfassung

- 5 Es wird ein Verfahren zur Herstellung einer hochkonzentrierten Formaldehydlösung durch Abtrennung von Wasser aus einer niedriger konzentrierten Formaldehydlösung mit einem Formaldehydgehalt zwischen 5 und 50 Gew.-% vorgeschlagen, wonach man die niedriger konzentrierte Formaldehydlösung einem Vorwärmer zuführt und im Vorwärmer erhitzt, über eine Druckhaltevorrichtung entspannt und in einem Wendelrohr-
- 10 verdampfer unter Erhalt eines Brüdenstromes sowie der hochkonzentrierten Formaldehydlösung als Sumpfstrom aufkonzentriert, das dadurch gekennzeichnet ist, dass man die erhitzte niedriger konzentrierte Formaldehydlösung in der Druckhaltevorrichtung zu einem zweiphasigen Gemisch entspannt, das man dem Wendelrohrverdampfer zuführt.

15